

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—157604

⑤ Int. Cl.³

C 08 F 8/12
8/36
8/44

識別記号

庁内整理番号

7823—4 J
7823—4 J
7823—4 J

④ 公開 昭和55年(1980)12月 8 日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 高度の水吸収性および保水性を有するスチレン系重合体の製造法

① 特 願 昭54—66663

② 出 願 昭54(1979) 5 月29日

⑦ 発 明 者 宮田浩隆

姫路市網干区坂上349—19

⑧ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

堺市鉄砲町1番地

⑨ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

高度の水吸収性および保水性を有する
スチレン系重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

数平均分子量5000以上でアクリロニトリル含量20～30重量%のアクリロニトリル—スチレン共重合体を75～98%の濃度の硫酸で硫酸処理し、得られた硫酸処理物を必要に応じてアルカリ金属塩とすることを特徴とする高度の水吸収性および保水性を有するスチレン系重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は多量の水を吸収、膨潤し、かつ保水する特性を有する新規なスチレン系重合体の製造法に関するものである。更に詳しくはアクリロニトリル—スチレン共重合体の硫酸処理物またはそのアルカリ金属塩で高度の水吸収性および保水性を有するスチレン系重合体の製造法に関するものである。

近年、合成および半合成ポリマーをベースとした各種の高吸水性ポリマーが開発あるいは実用化されるにいたっている。例えばポリアクリロニトリルの加水分解物、架橋ポリエチレンオキサイド、架橋カルボキシメチルセルロース、架橋ポリビニールアルコール、架橋ヒドロキシエチルメタクリレート、でんぷん—アクリルグラフト体の加水分解物等である。しかしながら本発明で得られるスチレン系重合体の如き分子構造を持ち、安価で高度に水吸収性および保水性を有する化合物は未だ開発されていない。既に特公開49—46999および特公開52—42916等でアクリロニトリルを加水分解することによりアクリルアミドおよび(または)アクリル酸又はアクリル酸金属塩に変性し、親水性、吸水性を有する化合物が得られることは公知である。

一方、ポリスチレンをスルホン化したスルホン化ポリスチレンは親水性、吸水性を有することが本田雅健の著書「イオン交換」に記載

されている。

また、特公昭55-10543にはアクリロニトリル-スチレン-架橋性モノマーの三元共重合樹脂(スチレンモノマー、および架橋性モノマーの単量体100重量部に対して20重量部以下のアクリロニトリルモノマーを含む組成物を重合した樹脂)をスルホン化し、イオン交換樹脂を製造する方法が記載されているが、架橋性モノマーとの三元共重合体であるために高度に架橋していても吸水性が低く、イオン交換樹脂の製造を目的としているものであつて、本発明の目的とする高吸水性の重合体とは本質的に異つている。

本発明者等は出発物質としてアクリロニトリルとスチレンの共重合物を使用し、これを硫酸処理してそれぞれ加水分解およびスルホン化を同時に行なうことにより、新規な分子構造を持ち、安価で高度に水吸水性および保水性を有するスチレン系重合体を得られることを見出し本発明に到つたものである。

- 3 -

リル含量として20~30重量%の共重合組成物が市販されている。したがつて経済性の点からもアクリロニトリル含量として20~30重量%の共重合体が好ましい。また出発原料の分子量としては数平均分子量5000以上のものが本発明の目的を満足する。5000未満の数平均分子量をもつ共重合樹脂を出発原料とした場合は、得られた硫酸処理物またはそのアルカリ金属塩は水に対する溶解性をもつようになり、本発明の目的とする高度の水吸水性および保水性を得にくいからである。尚プラスチック用として市販されているものは数平均分子量が約50,000前後であり、本発明の出発原料として分子量の面でも好ましい。

本発明に係るアクリロニトリル-スチレン共重合体の重合方法としては塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液沈殿重合等どの方法でも良いがパール付または粉末状でしかも未反応モノマーを抽出することにより多孔性となつた形状の重合物が反応剤の浸透、膨潤性の点で好ましい。

- 5 -

かかる本発明の方法においてポリアクリロニトリルまたはポリスチレンそのものを出発原料とした場合は、分子間及び分子内空間が少く、高度の吸水性は望みにくいが、共重合することにより分子間及び分子内空間は広がるので、より高度の吸水性が期待できる。ここに出発原料としてアクリロニトリル-スチレン共重合体を使用する根拠がある。従つてアクリロニトリルとスチレンのアゼオトロピック組成(アクリロニトリル含量として25重量%)の近くの組成をもつ共重合体、即ちアクリロニトリル含量として20~30重量%のアクリロニトリル-スチレン共重合体が発明の出発原料として好ましい共重合体である。

尚かかるアクリロニトリル-スチレン共重合体はポリスチレンの欠点が改良され透明性、耐熱性、強靱性、耐衝撃性、耐薬品性などに優れた特性をもつたプラスチックとしても利用されていることは周知である。プラスチック用としては上記した特性を生ずべくアクリロニト

- 4 -

硫酸処理のための反応処理剤としては75~98重量%の濃度の濃硫酸を使用することにより本発明の目的物をうることができる。硫酸濃度が75重量%未満では高度の水吸水性を有するものが得られない。かかる濃硫酸で処理することによりアクリロニトリル-スチレン共重合体中のアクリロニトリルを一部加水分解するとともにスチレンを一部スルホン化することができ、目的とする高度の吸水性を有するスチレン系重合体が生成する。

本発明に係るアクリロニトリル-スチレン共重合体の硫酸処理条件としては、反応温度は20~130℃、時間は0.5~5時間、固/液の仕込比(アクリロニトリル-スチレン共重合体/濃硫酸の比)は1/5~1/40の範囲内で任意に変えることにより任意の高度な吸水性を設定することができる。

反応温度としては20℃未満では反応速度が遅く、高度な吸水性を得にくいし、130℃以上ではアクリロニトリル-スチレン共重合体が

- 6 -

反応剤に溶解しやすくなり、共に好ましくない。したがって反応温度としては20～130℃が好ましい。

反応時間としては0.5時間未満では反応が十分でなく高度の水吸水性が得られない。3時間以内で反応は十分に進行するので0.5～3時間が好ましい。

固/液の仕込比については1/5を越えとパール状または粉末状の重合物の中心まで反応剤を十分に浸透・膨潤させ反応を行うことができないために高度な吸水性を得られない。1/40未満では重合物が反応剤に溶解しやすくなり、本発明方法の特徴である浸透・膨潤させ反応を行うことが困難である。したがって、固/液の仕込比としては1/5～1/40が好ましい。更に必要に応じ上記反応処理により得られたアクリロニトリル-スチレン共重合体の硫酸処理物をアルカリ金属塩の水溶液に浸漬処理することにより、アクリロニトリル-スチレン共重合体の硫酸処理物のアルカリ金属塩を得ることが出来る。

- 7 -

するとともに硫酸は共重合ビーズに吸収され膨潤するとともに反応し、黄変したビーズが得られた。この過程でビーズは約1.5に体積が増加した。

次いでこの黄変反応したビーズを多量の水と混合し、未反応の硫酸を洗浄除去した。洗浄度が上るにつれてさらに体積が増加した。このようにして得られたハイドロゲルを80℃で3時間乾燥し、やや黄変した乾燥ビーズを得た。このビーズの赤外吸収スペクトル分析を行なつたところ2220 cm^{-1} のアクリロニトリル基の吸収はシヨルダー程度に減少するとともに1660 cm^{-1} および1710 cm^{-1} にそれぞれアクリルアミド、アクリル酸にもとづく吸収が見られ、アクリロニトリルが加水分解していることが確かめられた。また1210～1010 cm^{-1} にスルホン酸の吸収が発現し、スルホン化スチレンの生成が確認された。

上記水洗、膨潤したハイドロゲルを規定の苛性ソーダおよび規定の苛性カリウムでイオン交

- 9 -

本発明方法により得られた新規なスチレン系共重合体は高度の水吸性及び保水性を有し、生活用品、紙おしめ等の衛生材料、水のやり過ぎを防止したり、保水力が弱い土地に使用し保水性をもたせることを目的とした農林・園芸用材料、溶剤等の有機物質からの脱水剤、室内芳香剤の長期持続のための保香剤、シーリング剤、消火剤、結露防止剤、静電気防止剤等に使用するに好適である。

以下に本発明を実施例について詳しく説明する。

実施例1

懸濁重合法でアクリロニトリル25重量%、スチレン75重量%の共重合組成をもち、分子量が数平均分子量で50,000のビーズを製造した。残留モノマーを水蒸気で抽出した後、振動ふるい機により40～80メッシュのビーズ100 ϕ を得た。このビーズをガラス製ビーカー中で硫酸濃度80重量%の水溶液1 kg に注入し80℃において1時間反応させた。時間が経過

- 8 -

換し、ナトリウム塩型およびカリウム塩型に変換した。このようにして酸型、ナトリウム型、カリウム型の反応物を得た。

実施例2～4

実施例1と同様な共重合組成物につき表-1の如き化学反応条件で反応させ洗浄・乾燥後酸型の反応物を得た。

実施例5～8

アクリロニトリル30重量%、スチレン重量70%の共重合組成をもち数平均分子量で40,000のビーズを実施例1および2～4と同様な方法で表-1の如く反応させ、洗浄・乾燥後酸型の反応物を得た。

実施例9

実施例1の処理物(サンプル番号1-1～1-3)各1 ϕ をそれぞれ $\text{pH}=10$ 、 $\text{pH}=7$ 、 $\text{pH}=4$ の水、1重量%食塩水、5重量%食塩水、人尿100 ϕ に浸漬し、1時間放置後の飽和吸水量を測定した。得られた結果を表-2に示す。

表-2より本発明のスチレン系重合体はイオ

- 10 -

ン性であるため液のイオン性の影響を非常に受けるが高度の吸水性を有することが解る。

実施例 10

実施例 2～4 および 5～8 の反応物（サンプル番号 2～8）各 1 g を pH = 7 の水 300 g に浸漬し、1 時間放置後の飽和吸水量を測定した。又飽和吸水したハイドロゲルを 2000 rpm の遠心分離器に 1 分間かけ脱水量を測定し保水性（保水量）を算出した。吸水性および保水性について得られた結果を表-3 に示す。

表-3 より本発明のステレン系重合体は高度の水吸水性および保水性を有することがわかる。

比較例 1

実施例 2～4 と同様な共重合組成物につき表-1 の如き化学反応条件で反応させ洗浄・乾燥後酸型の反応物を得た。得られた反応物に対して実施例 10 の方法で吸水性および保水性を測定した。得られた結果を表-5 に示す。

比較例 2

懸濁重合法でアクリロニトリル 13 重量%

ステレン 77 重量%、ジビニルベンゼン 10 重量%の三元共重合組成をもち、数平均分子量が 90,000 の架橋したビーズを製造した。このビーズを表-1 の如き化学反応条件で反応させ洗浄・乾燥後、酸型の反応物を得た。得られた反応物に対して実施例 10 の方法で吸水性および保水性を測定した。得られた結果を表-3 に示す。表-3 より架橋構造をもっているため吸水性および保水性は極めて少いことがわかる。

- 11 -

- 12 -

表-1 アクリロニトリル-メ-スチレン共重合体の組成と反応条件

実施例および比較例の番号	サンプル番号	アクリロニトリル/メ-スチレン共重合組成	数平均分子量	反 応 条 件				型
				濃度(%)	温度(°C)	時間(hrs)	固/液仕込比	
実 施 例	1	25/75	50,000	80	80	1	1/10	酸型
	1			90	90	2	1/20	酸型
	1			80	80	1	1/10	酸型
	1			90	90	2	1/20	酸型
	2	30/70	40,000	80	80	1	1/10	酸型
	3			90	90	2	1/20	酸型
	4			80	80	1	1/10	酸型
	4			90	90	2	1/20	酸型
比 較 例	1	25/75	50,000	60	80	1	1/10	酸型
	2	三元共重合体	90,000	80	80	1	1/10	酸型

表-2 吸収液の組成と吸水性(g/g)

吸収液の種類	サンプル番号 1-1	1-2	1-3
pH = 10 の水	5.5	2.9	2.7
pH = 7 の水	5.5	5.0	2.8
pH = 4 の水	5.4	2.9	2.7
1% 食塩水	1.8	1.4	1.4
3% 食塩水	1.1	1.0	9
人 尿	2.5	2.0	1.6

表-3 吸水性および保水性(g/g)

特 性	サンプ ル 番 号									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH = 7 の水の吸水量	85	140	225	45	60	125	200	10	0.7	
保 水 性	65	120	200	55	55	105	180	6	0.2	

特許出願人 ダイセル株式会社
代 理 人 古 谷 昭

- 14 -

DERWENT-ACC-NO: 1981-10557D**DERWENT-WEEK:** 198522*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Acrylonitrile!-styrene! copolymer
with high water absorbing
property produced by treatment of
unmodified polymer with conc.
sulphuric acid

INVENTOR: MIYATA H**PATENT-ASSIGNEE:** DAICEL CHEM INDS LTD[DAIL]**PRIORITY-DATA:** 1979JP-066663 (May 29, 1979)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 55157604 A	December 8, 1980	JA
JP 85017324 B	May 2, 1985	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 55157604A	N/A	1979JP- 066663	May 29, 1979

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08F8/00 20060101
CIPS	C08F8/12 20060101
CIPS	C08F8/36 20060101
CIPS	C08F8/44 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55157604 A

BASIC-ABSTRACT:

Acrylonitrile-styrene copolymer of mol.wt. 5000 or more and acrylonitrile content 20-30 wt.% is treated with 75-98% sulphuric acid and the prod. is converted into alkali metal salt. By this treatment, a part of the acrylonitrile is hydrolysed and a pt. of the styrene is sulphonated. Pref. the treatment is conducted at 20-130 deg.C, for 0.5-3 hours and wt. ratio of solid component to liquid component in the reaction system is adjusted to 1 to 5-40.

The obtd. copolymer can absorb a large amt. of water and this can be retained in the copolymer. Thus the copolymer can be used as perfume-retaining agent, sealing agent, fire-extinguishing agent, antistatic agent, etc.

TITLE-TERMS: POLYACRYLONITRILE POLYSTYRENE
COPOLYMER HIGH WATER ABSORB
PROPERTIES PRODUCE TREAT UNMODIFIED
POLYMER CONCENTRATE SULPHURIC ACID

DERWENT-CLASS: A13 A14

CPI-CODES: A04-C04; A04-D03A; A09-A; A10-E01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0041 0044 0047 0050 0053
0203 0206 0229 0306 0376 2001
2008 2012 2043 2065 2179 2181
2198 2202 2553 2571 2585 2679
2686 2761 2857

Multipunch Codes: 03- 034 05- 055 056 06- 072 074
075 076 09& 09- 10& 10- 17& 230
231 24- 244 249 263 27& 293 359
506 51- 511 532 533 535 539 546
575 583 589 609 678 689 720 722
728